

包装材料

聚丙烯复合包装材料断面冲击强度的分形表征

魏风军¹, 汪伟², 张峻岭³

(1.河南科技大学, 洛阳 471023; 2.运城职业技术学院, 运城 044000;

3.东莞职业技术学院, 东莞 523808)

摘要: **目的** 定量研究不同的六钛酸钾晶须(SPTW)质量分数对 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合包装材料冲击断面复杂程度的影响。**方法** 分别采用硅烷偶联剂 KH550 改性六钛酸钾晶须, 将改性过的六钛酸钾晶须与聚丙烯(PP)、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)通过熔融共混法制得复合材料。测试复合材料无缺口冲击强度, 采用扫描电镜对六钛酸钾晶须含量不同的复合材料进行形貌分析, 基于分形理论, 运用盒形计数法计算复合材料冲击断面形貌的分形维数, 考察复合材料断面形貌分形维数和冲击强度的关系。**结果** 断面分形维数值在 1.4165~1.8832 之间, 相关系数均大于 0.92, 表示有强相关性, 说明断面分形特性显著; 复合包装材料的冲击强度与断面分形维数之间大致上呈指数函数关系。**结论** 聚丙烯复合包装材料冲击断面的表面分形维数能有效反映复合包装材料的宏观力学性能。

关键词: 复合包装材料; 断面; 分形维数; 冲击强度

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)23-0061-05

Fractal Characterization of Section Impact Strength of Polypropylene Compound Packaging Materials

WEI Feng-jun¹, WANG Wei², ZHANG Jun-ling³

(1.Henan University of Science & Technology, Luoyang 471023, China; 2.Yuncheng Professional Technology College, Yuncheng 044000, China; 3.Dongguan Polytechnic, Dongguan 523808, China)

ABSTRACT: The work aims to carry out quantitative study on the effects of different mass fractions of potassium hexatitanate whisker on the impact section complexity of PP/PP-g-MAH/SPTW compound packaging materials. Silane coupling agent KH550 was used to modify potassium hexatitanate whisker. The melt-blending process was adopted to melt and blend the modified potassium hexatitanate whisker with polypropylene (PP) maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH), so as to prepare the compound materials. The tested compound materials had no notch impact strength. Scanning electron microscopy was used to analyze the morphology of compound materials with different amounts of potassium hexatitanate whiskers. Based on fractal theory, the box counting method was applied to calculate the fractal dimension of impact section morphology of compound materials and investigate the relationship between the fractal dimension of compound material's section morphology and the impact strength. Fractal dimension values of the section were between 1.4165 and 1.8832. When all the correlation coefficients were greater than 0.92, it indicated a strong correlation, describing that the section's fractal characteristics were remarkable. The exponential function relationship was generally discovered between the impact strength of compound packaging materials and section's fractal dimension. The

收稿日期: 2016-5-29

基金项目: 河南省教育厅自然科学计划 (2009A460003)

作者简介: 魏风军 (1978—), 男, 河南洛阳人, 博士, 河南科技大学讲师, 主要研究方向为聚合物纳米复合材料、包装工程与信息可视化。

surface fractal dimensions of impact section of polypropylene compound packing material can effectively reflect the macro-mechanical properties of composite packing materials.

KEY WORDS: composite packaging materials; section; fractal dimension; impact strength

聚丙烯作为常见的塑料包装容器的材料之一,因其来源广、价格低廉、容易加工以及产品性能良好,在生产中得到了广泛使用。由于聚丙烯分子链结构单元中的甲基增大了分子链的刚性,降低了聚丙烯树脂的冲击性能,同时,聚丙烯还具有易划伤、易老化等缺点,限制了其在电器包装结构壳体材料、特种功能包装箱体、大型包装容器上的应用,所以对聚丙烯进行改性研究是目前包装容器领域的热门课题之一^[1-5]。对于聚丙烯的改性研究,科研工作者已经进行了大量的工作^[6-9]。无机晶须是近年来开发出来的针状单晶纤维材料,其单晶体中原子排列整齐,几乎可以克服多晶材料的各种缺陷。由于其界面规整、长径比高、强度高、结构纤细以及模量高等优点,经过改性后能够在聚合物中均匀分散,起到骨架支撑的作用,形成聚合物-晶须复合材料,进而使聚合物表现出良好的力学性能^[10-14]。近年来,分形理论被广泛应用到材料、物理、地质、生物、化学等诸多学科的研究,这表明那些复杂、极不规则但自相似或统计自相似的物理特性或行为是可以分形方法来定量描述的。分形为研究复合包装材料的内部损伤和断裂行为问题的定量描述提供了一条新途径。文中基于 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合包装材料冲击断面 SEM 图像,计算其断面表面分形维数,并对其与复合包装材料冲击强度之间的关系作初步的探讨。

1 盒形计数法及分形维数的计算

分形维数的计算方法很多,目前断面分形维数主要使用盒形计数法,这种测量分形维数的方法可用计算机进行处理,且计算精度高,该研究采用这一方法来计算复合包装材料断面冲击强度的分形维数。假定 S 是 R^n 的任一非空有界子集, $N_\delta(S)$ 是直径最大为 δ 的可以覆盖 S 的集合的最少个数,则 S 的下计盒维数($\underline{\dim}_B S$)和上计盒维数($\overline{\dim}_B S$)分别定义为:

$$\underline{\dim}_B S = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln N_\delta(S)}{-\ln \delta} \quad (1)$$

$$\overline{\dim}_B S = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln N_\delta(S)}{-\ln \delta} \quad (2)$$

式(1)与式(2)的值相等时,则称该值为 S 的盒维数 $\dim_B S$, 即

$$\dim_B S = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln N_\delta(S)}{-\ln \delta} \quad (3)$$

上述定义方式广泛地用在经验估算上,为找出 S 的盒维数,可用方孔型或者方盒形的一张网来覆盖集合 S ,方孔型或者方盒形的边长为 δ ,改变 δ 的大小,计数覆盖该集合的方盒数目 $N_\delta(S)$ 。盒维数就是当 δ 趋近 0 时 $N_\delta(S)$ 增加的对数速率,它可以通过计算 $\ln N_\delta(S)$ 与 $-\ln \delta$ 关系图的斜率得到。由于受图像分辨率的限制,在测量一个分形的计盒维数时,通常将图像的分辨率作为 δ 的最小值。

对复合包装材料断面 SEM 图像利用 ImageJ 软件进行二值化处理,将二值图像输入 Fractal Fox 软件中,采用盒形计数法得到图像的分形维数 D 。

2 实验

2.1 材料和仪器

主要材料:聚丙烯, K8003, 独山子石油化工有限公司;六钛酸钾晶须,直径为 $0.5 \mu\text{m}$, 长度为 $5 \mu\text{m}$, 上海典扬实业有限公司;马来酸酐接枝聚丙烯, KH PP-GMAH01, 海尔科化;硅烷偶联剂, KH-550, 南京道宁化工有限公司。

主要设备及仪器:摆锤冲击试验机, ZBC7501-B, 美特斯工业系统(中国)有限公司;精密开炼机, ZG-120, 东莞正工精密检测仪器设备有限公司;箱式电阻炉, SX2-2.5-10, 浙江省上虞市沪南电炉烘箱厂;塑料粉碎机, SWP/160, 青岛胶州市宏达塑料辅机厂;平板硫化机, TP1400, 上海沃迪科技有限公司;万能制样机, ZHY-W, 河北省承德实验机厂;高速混合机, SHR-10A, 张家港市星火降解设备机械厂;电子万能试验机, CMT-4304, 美特斯工业系统(中国)有限公司;扫描电镜 SEM, JEOL-2010, 日本电子株式会社。

2.2 样品制备与表征

称取 4 g 硅烷偶联剂 KH550 置于 980 mL 的无水乙醇中, 40 °C 水浴, 搅拌 10 min, 制成硅烷偶联剂/乙醇溶液, 然后称取 200 g 钛酸钾晶须, 置于偶联剂/乙醇溶液中, 水浴温度 50 °C 下搅拌 1.5 h, 最后, 置于 80 °C 烘箱中烘干, 制得经硅烷偶联剂 KH550 改性的钛酸钾晶须。复合材料样品 1—6 中 PP 和 PP-g-MAH 的质量均为 100 和 10 g, 而 SPTW 的质量分别为 0, 5, 10, 15, 20, 25 g, 按照样品中聚丙烯复合材料的组分, 待精密开炼机双辊温度达到 165 °C 后, 将聚丙烯和马来酸酐接枝聚丙烯加入开炼机中混炼 2 min, 然后将改性钛酸钾晶须加入开炼机熔融、混炼, 5 min 后从开炼机上出片。把所得到的片状物料在粉碎机中粉碎, 然后将粉碎后的物料置于模具中, 将模具置于上下模板均为 175 °C 的平板硫化机上, 压制成板材 (热压条件: 预热熔融 12 min, 热压 10 min, 冷压 10 min, 压力 10 MPa), 最后用万能制样机将压制的板材裁切成规定尺寸的标准样条进行性能测试。冲击强度按 GB/T 1843—2008 测试; 采用 JEOL-2010 扫描电镜观察六钛酸钾晶须及复合材料的微观形貌, 电压保持为 20 kV, 样品表面撒上一层薄薄的金粉。

3 结果与分析

3.1 形貌观测

PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料冲击断面的 SEM 图见图 1。由图 1 可以看出, 未填充六钛酸钾晶须的复合材料其断面粗糙, 受到冲击力后材料直接撕裂断开。添加少量的钛酸钾晶须时, 晶须均匀分散在基体中, 并且被基体包裹, 能够有效地传递应力, 图 1 中的空洞为晶须受应力过大拔出时形成的, 说明晶须可以对聚丙烯起到增强增韧作用。随着六钛酸钾晶须含量的增加, 由图 1e 和图 1f 可以明显地看到晶须出现团聚现象, 复合材料受到应力时, 容易在这些地方断裂, 进而降低材料的冲击强度, 这与复合材料冲击实验的结果是相符的^[15]。从断面的 SEM 图像中可以发现, 由于六钛酸钾晶须含量不同、PP 特性以及粒子与基体的相互作用而形成复合材料内部结构及增韧

效果的差异, 在承受冲击载荷过程中, 会形成不同程度的凹凸度和光滑度的断口, 其表面形貌存在不同的层次性。

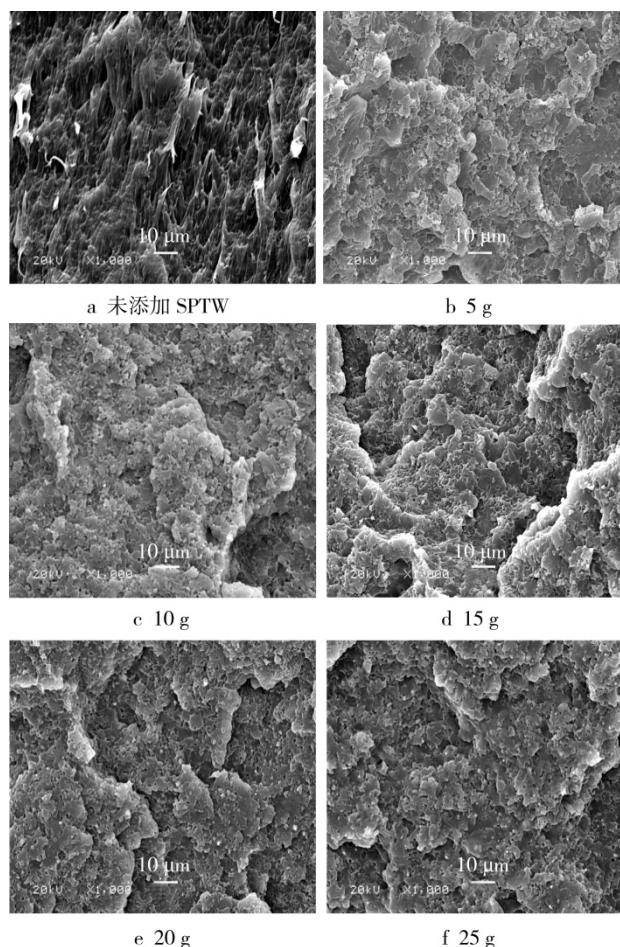


图 1 不同 SPTW 质量的复合包装材料冲击断面的 SEM 图
Fig.1 SEM images of impact section of composite packaging materials with different SPTW mass

3.2 分形维数的计算

将图 1 中的复合包装材料冲击断面 SEM 图利用 ImageJ 进行图像的二值化处理, 得到复合包装材料冲击断面的黑白二值化图, 见图 2。

根据分形理论和盒形计数法原理, 利用 FractalFox 软件, 分别计算上述几种复合包装材料冲击断面的分形维数 D , D 是可以定量表征断面表面形貌复杂程度以及精细结构的参数^[16], D 越大, 则说明复合包装材料断面形貌越复杂、精细。

通过 FractalFox 软件对六钛酸钾晶须添加量不同的聚丙烯复合包装材料冲击断面进行分形维数计算, 结果见表 1。

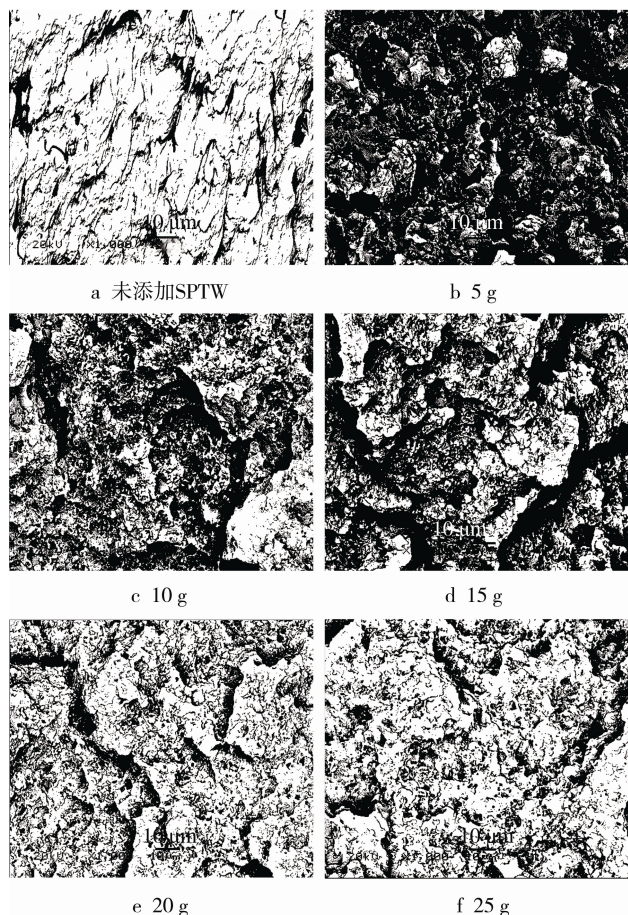


图2 不同 SPTW 质量的复合包装材料的黑白二值化图
Fig.2 Black and white binarization figure of some composite packaging materials with different SPTW mass

表1 几种复合包装材料冲击断面的分形维数
Tab.1 Fractal dimension of impact section of several kinds of composite packaging materials

样品	分形维数	相关系数
1	1.4165	0.938 29
2	1.8825	0.920 40
3	1.8832	0.920 42
4	1.8762	0.920 68
5	1.7524	0.925 68
6	1.6878	0.928 14

从表1可以看出,分形维数 $D > 1$,说明样品具备统计意义上的自相似性。随着六钛酸钾晶须添加量的增加,复合包装材料冲击断面分形维数变大,通过双对数的线性拟合,得到其相关系数均大于0.92,表现出了很强的相关性。当 SPTW 添加量为10 g左右时,其分形维数达到最大值,随后随着添加量的继续增加,分形维数减小,进一步证明了采用分形几何理论研究六钛酸钾晶须影响聚丙烯树脂材料断裂行为的可行性。可以说六钛酸钾晶须对聚

丙烯树脂材料断裂行为的发展分布具有明显的统计意义上的自相似性,可以利用分形几何理论来研究聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料韧性的发展情况。

3.3 分形维数和冲击强度的关系

室温下,对上述几种 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料进行无缺口冲击强度测试,样品1—6的无缺口冲击强度值 δ 分别为23.14,26.83,30.5,29.86,27.87,25.05。由表2结合冲击强度值可以看出,不同 SPTW 添加量的 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料,其冲击强度不同,总体上表现为先增加后降低。这主要是因为 SPTW 添加量少时,SPTW 细化了聚丙烯晶体;同时,裂纹发展到 SPTW 区域,必须将晶须折断或者拔出才能继续扩展,因此,SPTW 有阻止裂纹扩展、发散能量的作用,进而起到增强增韧的作用^[13]。添加量过多时,晶须不能完全被聚丙烯基体完全浸渍,形成团聚,在界面形成缺陷,降低聚丙烯的冲击强度^[14]。纯 PP 的冲击断面,其微观形貌上表现为断口撕裂,而加入 SPTW 后,断口形貌变得复杂,在 SPTW 添加量为10 g左右时,结构更为复杂、精细,如图1。这样在冲击载荷的作用下就能更好地吸收冲击能量,冲击性能较好。

通常根据断面的复杂程度,从脆性、韧性或两者混合的形式对复合材料冲击韧性进行判断和表征。根据复合包装材料冲击断面 SEM 图像,由于 SPTW 添加量的不同,复合包装材料在受到冲击载荷的过程中,会造成断面表面形貌的复杂及精细程度不同。以冲击断面分形维数 D 为横坐标,以复合包装材料冲击强度的对数 $\ln \delta$ 为纵坐标作图,见图3。

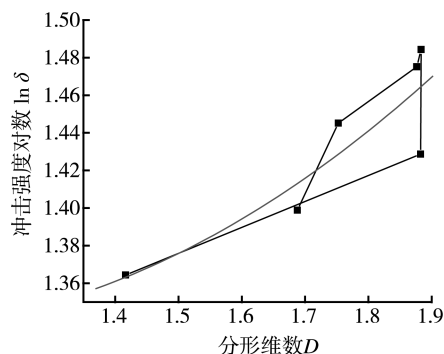


图3 分形维数与冲击强度的拟合曲线

Fig.3 Fitting curve of fractal dimension and impact strength

从图3可以看出, $\ln \delta$ 与 D 呈非线性关系。应用最小二乘法作非线性回归分析,拟合曲线及决定系数为 $\ln \delta = 1.5127 - 0.348\ 43D + 0.171\ 46D^2$, $R^2 =$

0.779 72。由此可见,复合包装材料冲击强度与分形维数近似呈指数函数关系,可通过复合包装材料冲击断面的表面分形特征来有效地反映其宏观力学性能。

4 结语

PP/PP-g-MAH/SPTW 复合包装材料冲击断面具有分形特征,可以用分形维数对其冲击断面形貌的粗糙和复杂程度进行定量表征;应用盒形计数法计算的 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合包装材料冲击断面分形维数数值介于 1.4165 ~ 1.8832 之间,且拟合直线决定系数大于 0.92,表明复合包装材料冲击断面的表面形貌具有显著的分形特征;不同复合包装材料的冲击强度与断面分形维数之间呈近似指数函数关系,且拟合曲线的决定系数为 0.779 72,说明复合包装材料冲击断面的表面分形维数能有效地反映复合包装材料的宏观力学性能。

参考文献:

- [1] BLEDZKI A, HEIM H P, PABMANN D, et al. Manufacturing of Self-Reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer-Polymer Composites, 2012(1): 719—738.
- [2] MONTEIRO S N, LOPES F P, FERREIRA A S, et al. Natural Fiber Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher and Environmentally Friendly[J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2009(1): 17—22.
- [3] 刘婧, 许文才, 曾国荣, 等. 聚丙烯接枝改性研究[J]. 包装工程, 2007, 28(9): 33—35.
LIU Jing, XU Wen-cai, ZENG Guo-rong, et al. Study on the Graft Modification of Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(9): 33—35.
- [4] 蔡佑星, 金玉洁, 王章苹. 纳米材料 Al_2O_3 充填改性聚丙烯[J]. 包装工程, 2010, 31(13): 39—41.
CAI You-xing, JIN Yu-jie, WANG Zhang-ping. Filling Nano- Al_2O_3 for Modifying Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(13): 39—41.
- [5] 周健, 王毓琦. 钛酸钾晶须改性聚丙烯的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11): 21—24.
ZHOU Jian, WANG Yu-qi. Study on Property of PP Modified with Potassium Titanate Whisker[J]. Engineering Plastics Applications, 2005, 33(11): 21—24.
- [6] XU Z Z, HUANG J Q, CHEN M J, et al. Flame Retardant Mechanism of an Efficient Flame-Retardant Polymeric Synergist with Ammonium Polyphosphate for Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013(10): 2011—2020.
- [7] 景晓明, 卢佳美, 马晨, 等. 钛酸钾晶须研究现状及发展前景[J]. 西南民族大学学报, 2008, 34(3): 540—544.
JING Xiao-ming, LU Jia-mei, MA Chen, et al. Present Situation and Developing Prospect for the Research of Potassium Titanate Whiskers[J]. Journal of Southwest University, 2008, 34(3): 540—544.
- [8] 李广宇, 李子东, 叶进. 晶须的性能及其应用进展[J]. 热固性树脂, 2000(2): 48—51.
LI Guang-yu, LI Zi-dong, YE Jin. Properties of Whiskers and Their Application Development[J]. Thermosetting Resin, 2000(2): 48—51.
- [9] 吕通建, 于洋, 范平, 等. 碱式硫酸镁晶须增强阻燃聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(9): 66—68.
LYU Tong-jian, YU Yang, FAN Ping, et al. Study on Magnesium Sulfate Whisker Reinforced Flame Retardant Polypropylene[J]. China Plastics, 2001, 15(9): 66—68.
- [10] 魏玉坤, 王浩江, 庞纯, 等. 不同晶须改性聚丙烯的性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(1): 12—15.
WEI Yu-kun, WANG Hao-jiang, PANG Chun, et al. Study on Properties of Polypropylene Modified by Whiskers[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(1): 12—15.
- [11] 刘琳, 侯非. 钛酸钾晶须增强不饱和聚酯树脂的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8): 20—22.
LIU Lin, HOU Fei. Mechanical Properties of Potassium Titanate Whiskers Reinforced Unsaturated Polyester Resin[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8): 20—22.
- [12] 金亚旭, 于晓璞, 田玉明, 等. 钛酸钾晶须/聚丙烯导热抗静电复合材料的制备与性能[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(2): 35—39.
JIN Ya-xu, YU Xiao-pu, TIAN Yu-ming, et al. Preparation and Properties of Thermally Conductive and Antistatic Potassium Titanate Whiskers Filled Polypropylene Composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(2): 35—39.
- [13] 杨宁, 贵大勇, 钱诚, 等. 钛酸钾晶须增强聚丙烯研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(1): 71—74.
YANG Ning, GUI Da-yong, QIAN Cheng. Study on Potassium Titanate Whisker Reinforced Polypropylene[J]. China Plastics, 2004, 18(1): 71—74.
- [14] 程芳伟, 姜其斌, 张志军, 等. 六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 123—126.
CHENG Fang-wei, JIANG Qi-bin, ZHANG Zhi-jun, et al. Potassium Titanate Whisker Application in Polymer Composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2014, 42(12): 123—126.
- [15] 吴永, 郑安节, 韩飞宇, 等. 一种新型的短纤维加强聚合物发泡复合材料[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 46—47.
WU Yong, ZHENG An-jie, HAN Fei-yu, et al. A New Type of Short Fiber Reinforced Polymer Composites[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(6): 46—47.
- [16] 李志臣, 姬长英. 基于图像分析的杂草分形维数计算[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 175—178.
LI Zhi-chen, JI Chang-ying. Calculation of Weed Fractal Dimension Based on Image Analysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(11): 175—178.